

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 081 134 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
07.03.2001 Patentblatt 2001/10

(51) Int. Cl.⁷: **C07C 319/24, C08G 75/04**

(21) Anmeldenummer: 00117381.4

(22) Anmeldetag: 24.08.2000

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(71) Anmelder:
**Bayer Aktiengesellschaft
51368 Leverkusen (DE)**

(72) Erfinder: **Scholl, Thomas Dr.
51469 Bergisch Gladbach (DE)**

(30) Priorität: 06.09.1999 DE 19942395

(54) **Verfahren zur Herstellung von Polythiopolycarbonsäuren**

(57) Polythiopolycarbonsäuren mit einem höheren Gehalt an gebundenem Schwefel können gemäß einem einfachen Verfahren ohne den Erhalt von unerwünschten Abfallprodukten, wie Salzsäure und Kochsalz, in hoher Reinheit hergestellt werden, indem man Mercaptoalkylcarbonsäuren mit Schwefel bei erhöhter Temperatur umsetzt.

EP 1 081 134 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polythiopolycarbonsäuren, welches auf der Umsetzung von Mercaptoalkylcarbonsäuren mit Schwefel bei erhöhter Temperatur beruht. Die so hergestellten Polythiopolycarbonsäuren weisen einen hohen Gehalt an gebundenem Schwefel in Form einer polysulfidischen Verteilung auf und eignen sich beispielsweise zur Herstellung von Kautschukmischungen und Kautschukvulkanisaten.

[0002] Polythiodicarbonsäuren der Struktur $R^1-(S)_n-R^2$ sind aus US-A 5 130 363 bekannt und eignen sich z.B. zur Herstellung von Kautschukvulkanisaten mit verbessertem Hystereseverhalten. Die Herstellung dieser Verbindungen erfolgte hier durch Umsetzung von Mercaptoalkylcarbonsäuren mit Schwefelchloriden, wie Schwefeldichlorid oder Dischwefelchlorid. Nachteilig dabei ist der Umgang mit den korrosiven Schwefelchloriden und dem Nebenprodukt Chlorwasserstoff.

[0003] In EP-A 0 780 429 wird ein Herstellungsverfahren beschrieben für eine Mischung aus Di-, Tri- und Tetrathiodipropionsäure ausgehend von 3-Chlorpropionsäure und Natriumpolysulfid in Wasser. Neben der Bildung von Mengen NaCl als Abfallprodukt ist an diesem Verfahren weiter von Nachteil, dass der Gehalt an gebundenem Schwefel eng begrenzt ist, und daher ein Gemisch entsteht, welches zu ca. 70 % aus Dithiodipropionsäure und nur zu ca. 30 % aus Tri- und Tetrathiodipropionsäure besteht.

[0004] Aus US-A 4 119 549 ist ein Verfahren zur Herstellung von geschwefelten Verbindungen durch Umsetzung von Olefinen mit Schwefelwasserstoff und Schwefel bekannt. Das Verfahren führt zu uneinheitlichen Produkten, wenn als Olefinkomponente solche mit polymerisationsfreudigen Doppelbindungen, insbesondere α,β -ungesättigte Carbonsäuren, eingesetzt werden.

[0005] Ziel der vorliegenden Erfindung ist daher ein Herstellungsverfahren für besonders reine Polythiopolycarbonsäuren, das die Herstellung von höheren Gehalten an gebundenen Schwefel gestattet und keine Salzsäure und Kochsalz als unerwünschte Abfallprodukte liefert.

[0006] Es wurde jetzt gefunden, dass man Polythiopolycarbonsäuren in hoher Reinheit und mit einem hohen Gehalt an gebundenem Schwefel und ohne Kochsalz oder Chlorwasserstoff als Abfallprodukt auf einfachem Wege durch Erhitzen von Mercaptoalkylcarbonsäuren mit Schwefel enthalten kann.

[0007] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Polythiopolycarbonsäuren der Formel



worin

R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und für einen linearen oder verzweigten C_1 - C_{36} -Alkylrest, bevorzugt C_1 - C_{12} -Alkylrest, oder einen C_6 - C_{18} -bevorzugt C_5 - C_{12} -Cycloalkylrest stehen, wobei der Alkylrest und der Cycloalkylrest mit 1 bis 4, bevorzugt 1 bis 2, Carboxyl- oder Carboxylatgruppen substituiert ist und wobei im Falle einer Carboxylatgruppe als Kation eine Ammoniumgruppe, eine C_1 - C_{18} -Mono-, Di- oder Trialkylammoniumgruppe, eine C_6 - C_{18} -Mono-, Di- oder Triarylammmoniumgruppe, eine C_7 - C_{21} -Mono-, Di- oder Trialkylarylammoniumgruppe oder ein 1- bis 4-wertiges Metallion vorliegt, und

n für eine ganze Zahl von 2 bis 14 steht,

das dadurch gekennzeichnet ist, dass man Mercaptoalkylcarbonsäuren der Formeln



worin

R^1 und R^2 die obige Bedeutung besitzen,

oder Mischungen entsprechender Mercaptoalkylcarbonsäuren mit Schwefel im Molverhältnis von 1 zu 0,25 bis 5, bevorzugt 1 zu 0,5 bis 3, besonders bevorzugt 1 zu 1 bis 2,5, bei Temperaturen von 70 bis 220°C, bevorzugt 100 bis 170°C, gegebenenfalls in Gegenwart von sauren oder alkalischen Katalysatoren und gegebenenfalls in Anwesenheit eines inerten Lösungsmittels umsetzt.

[0008] Als Reste R^1 und R^2 kommen beispielsweise in Frage:

-CH₂COOH, -CH₂CH₂COOH, -CH(CH₃)COOH, -CH(COOH)CH₂COOH, -Cyclohexyl-COOH.

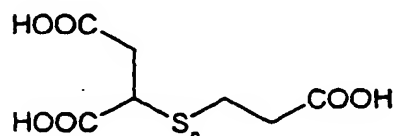
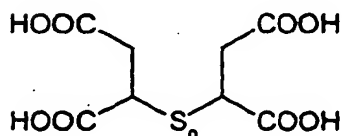
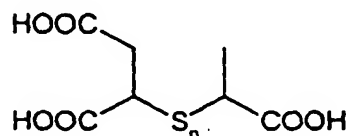
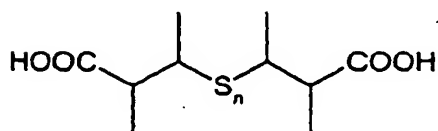
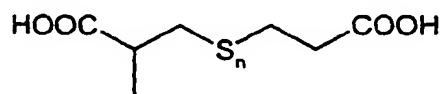
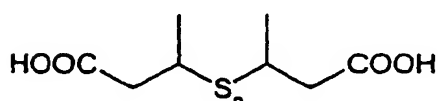
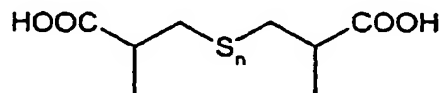
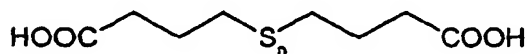
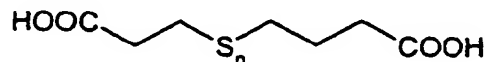
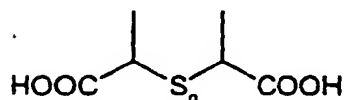
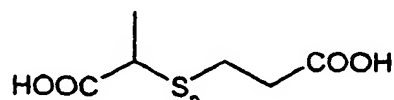
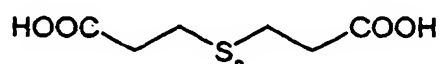
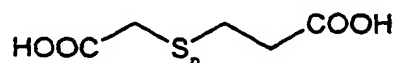
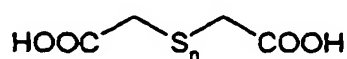
[0009] Als Kationen dienende Ammoniumgruppen sind beispielsweise zu nennen: Ammonium, N-Butylammonium, N-Cyclohexylammonium, N-Octadecylammonium, Trimethylammonium, Triethylammonium, Tributylammonium

[0010] Als 1- bis 4-wertige Metallionen kommen z.B. in Betracht:

Li, Na, K, Mg, Ca, Zn, Al, Ti.

[0011] Als Mercaptoalkylcarbonsäuren der obigen Formeln (IIa) und (IIb) kommen z.B. in Betracht Thioglykolsäure, 2-Mercaptopropionsäure, 3-Mercaptopropionsäure, 4-Mercaptobuttersäure, ω-Mercaptoundecansäure, 2-Mercaptobernsteinsäure, besonders bevorzugt 2-Mercaptopropionsäure, 3-Mercaptopropionsäure und 2-Mercaptobernsteinsäure.

[0012] Als nach dem erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt hergestellte Polythiopolycarbonsäuren sind solche der nachfolgenden Formeln zu nennen:



[0013] Einzubeziehungen in die bevorzugten Verbindungen sind selbstverständlich deren entsprechenden Ammonium- oder Metallsalze. In den Formeln hat die Zahl n die zuvor genannte Bedeutung mit dem beschriebenen Vorzugsbereich.

[0014] Aufgrund des Einbaus unterschiedlicher Mengen an Schwefel während des erfindungsgemäßen Verfahrens handelt es sich bei den Verbindungen (1) in der Regel um Gemische von Polysulfidverbindungen, so dass n in der Bruttozusammensetzung der Verbindung (1) auch ungeradzahlig arithmetische Mittelwerte einnehmen kann, so dass der Mittelwert n ganz besonders bevorzugt im Bereich von 2,5 bis 7, insbesondere 2,5 bis 5 liegt.

[0015] Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens vermischt man die in Frage kommenden Mercapto-carbonsäuren entweder einzeln oder im Gemisch untereinander mit Schwefel im zuvor angegebenen Molverhältnis und erhitzt das Gemisch auf die ebenfalls angegebenen Temperaturen. Bei der Umsetzung entweicht Schwefelwasserstoff. Die Reaktionszeiten der Umsetzung liegen je nach Reaktionsbedingungen und eingesetzter Mercaptocarbonsäure im Bereich von wenigen Minuten bis zu mehreren Stunden.

[0016] Die erfindungsgemäße Umsetzung kann durch Katalysatoren beschleunigt werden. Geeignete Katalysatoren sind neben Wasser z.B. basische Verbindungen, wie Amine, z.B. Cyclohexylamin, primäre C₁₂- oder C₂₄-Alkylamine, wie Dodecylamin, Oleylamin oder Stearylamin, oder saure Verbindungen, wie Dischwefeldichlorid.

[0017] Die Katalysatoren werden bevorzugt in Mengen von 0,01 bis 1 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Reaktionsgemisches, eingesetzt.

[0018] Die erfindungsgemäße Umsetzung kann gegebenenfalls in einem geeigneten inerten Lösungsmittel durchgeführt werden, wie einem Ether, z.B. Tetrahydrofuran und Dioxan, oder einem aliphatischen Kohlenwasserstoff, wie Cyclohexan. Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren jedoch ohne ein Lösungsmittel durchgeführt.

[0019] Nach der Umsetzung kann das Reaktionsgemisch zur weiteren Reinigung und Entfernung des gelösten Schwefelwasserstoffs mit bekannten Maßnahmen nachbehandelt werden, z.B. durch Entgasen im Vakuum oder Ausblasen mit Stickstoff oder Luft, Waschen mit Wasser oder Extraktion mit organischen Lösungsmitteln oder durch Behandlung mit entsprechenden Oxidationsmitteln, wie z.B. Wasserstoffperoxid oder organische Peroxide. Im Normalfall reicht die Reinheit der erhaltenen Polythiopolycarbonsäure nach dem Entgasen schon aus, so dass auf eine weitere Wäsche mit Wasser oder Extraktion mit organischen Lösungsmitteln verzichtet werden kann.

[0020] Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Kautschukmischungen mit den erfindungsgemäß hergestellten Polythiocarbonsäuren eignen sich sowohl Kautschuk als auch Synthesekautschuke.

[0021] Bevorzugte Synthesekautschuke sind beispielsweise bei W. Hofmann, Kautschuktechnologie, Genter Verlag, Stuttgart 180 und I. Franta, Elastomers und Rubber Compounding Materials, Elsevier, Amsterdam 1989 beschrieben. Sie umfassen u.a.

30	BR	Polybutadien
	ABR	Butadien/Acrylsäure-C ₁₋₄ -alkylester-Copolymere
	CR	Polychloropren
	IR	Polyisopren
	SBR	Styrol/Butadien-Copolymerisate mit Styrolgehalten von 1-60, vorzugsweise 20-50 Gew.-%
35	IIR	Isobutylen/Isopren-Copolymerisate mit Isoprengehalten von 0,01 bis 5 Gew.-% (Butylkautschuk)
	BIR-IIR	bromierte Isobutylen-Copolymerisate mit Bromgehalten zwischen 0,01 und 4 Gew.-% (Brombutylkautschuk)
	CI-IIR	Chlorierte Isobutylen-Copolymerisate mit Chlorgehalten zwischen 0,01 und 4 Gew.-% (Chlorbutylkautschuk)
40	BIMS	bromierte Copolymerisate mit 0,05 bis 3 Mol.-% benzyllisch gebundenem Brom
	NBR	Butadien/Acrylnitril-Copolymere mit Acrylnitrilgehalten von 5-60, vorzugsweise 10-40 Gew.-%
	HNBR	teihydrierter oder vollständig hydrierter NBR-Kautschuk
	EPDM	Ethylen/Propylen/dien-Copolymerisate, mit Dienegehalten zwischen 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%
45	CO	Polyepichlorhydrin
	ECO	Copolymere von Epichlorhydrin und Ethylenoxid
	EAM	Ethylen/Vinylacetat-Copolymere mit Vinylacetatgehalten von 20 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 80 Gew.-%

50 sowie Mischungen dieser Kautschuke. Für die Herstellung von Kfz-Reifen sind insbesondere Naturkautschuk, Polyisopren, Emulsions-SBR sowie Lösungs-SBR-Kautschuke mit einer Glasstemperatur oberhalb von -50°C, die gegebenenfalls mit Silylethern oder anderen funktionellen Gruppen nach EP-A 447 066 modifiziert sein können, Polybutadienkautschuk mit hohem 1,4-cis-Gehalt (>90 %), der mit Katalysatoren auf Basis Ni, Co, Ti oder Nd hergestellt wurde, sowie Polybutadienkautschuk mit einem Vinylgehalt von bis zu 75 %, Butylkautschuk, Brombutylkautschuk, Chlorbutylkautschuk sowie deren Mischungen von Interesse.

[0022] Als Füllstoffe kommen für die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen alle bekannten in der Kautschukindustrie verwendeten Füllstoffe in Betracht, diese umfassend sowohl aktive als auch inaktive Füllstoffe.

[0023] Zu erwähnen sind:

- hochdisperse Kieselsäuren, hergestellt z.B. durch Fällung von Lösungen von Silikaten oder Flammhydrolyse von Siliciumhalogeniden mit spezifischen Oberflächen von 5 bis 1 000, vorzugsweise 20 bis 400 m²/g (BET-Oberfläche) und mit Primärteilchengrößen von 10 bis 400 nm. Die Kieselsäuren können gegebenenfalls auch als Mischoxide mit anderen Metalloxiden, wie Al-, Mg-, Ca-, Ba-, Zn-, Zr-, Ti-oxiden vorliegen;
 - synthetische Silikate, wie Aluminiumsilikat, Erdalkalisilikat wie Magnesiumsilikat oder Calciumsilikat, mit BET-Oberflächen von 20 bis 400 m²/g und Primärteilchendurchmessern von 10 bis 400 nm;
 - natürliche Silikate, wie Kaolin und andere natürlich vorkommende Kieselsäure;
 - Glasfasern und Glasfaserprodukte (Matten, Stränge) oder Mikroglaskugeln;
 - Metalloxide, wie Zinkoxid, Calciumoxid, Magnesiumoxid, Aluminiumoxid;
 - Metallcarbonate, wie Magnesiumcarbonat, Calciumcarbonat, Zinkcarbonat;
 - Metallhydroxide, wie z.B. Aluminiumhydroxid, Magnesiumhydroxid;
 - Ruße
- Die hierbei zu verwendenden Russe sind nach dem Flammruß, Furnace- oder Gasrußverfahren hergestellt und besitzen BET-Oberflächen von 20 bis 200 m²/g, z.B. SAF-, ISAG-, HAF-, FEF- oder GPF-Ruße;

[0024] Bevorzugt werden als Füllstoffe hochdisperse Kieselsäuren und/oder Ruße eingesetzt, wobei das Mischungsverhältnis von Ruß zu Kieselsäure bei 0,05 bis 30, besonders bevorzugt bei 0,1 bis 10 liegt.

[0025] Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen können darüber hinaus noch andere Kautschukhilfsmittel enthalten, die beispielsweise der weiteren Vernetzung der Kautschukmischungen dienen, oder die die physikalischen Eigenschaften der aus den erfindungsgemäßen Kautschukmischungen hergestellten Vulkanisate für deren speziellen Einsatzzweck verbessern.

[0026] Als Vernetzeragentien werden Schwefel oder Schwefel-liefernde Verbindungen oder Peroxide eingesetzt. Besonders bevorzugt werden Schwefel oder Schwefel-liefernde Verbindungen in Mengen von 0,01 bis 3 Gew.-Teile bezogen auf Kautschuk. Darüber hinaus können, wie erwähnt, die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen weitere Hilfsmittel, wie die bekannten Reaktionsbeschleuniger, Alterungsschutzmittel, Wärmestabilisatoren, Lichtschutzmittel, Ozonschutzmittel, Verarbeitungshilfsmittel, Verstärkerharze, z. B. Phenolharze, Stahlcord-Haftmittel, wie z. B. Kieselsäure/Resorcin/Hexamethylentetramin oder Cobalt-Naphthenat, Weichmacher, Tackifier, Treibmittel, Farbstoffe, Pigmente, Wachse, Streckmittel, organische Säuren, Verzögerer, Metalloxide sowie Füllstoffaktivatoren, insbesondere polysulfidische Silane, wie Bis-(triethoxisilylpropyl)-tetrasulfid, enthalten.

[0027] Die erfindungsgemäßen Kautschukhilfsmittel werden in den üblichen, bekannten Mengen eingesetzt, wobei sich die eingesetzte Menge nach dem späteren Verwendungszweck der Kautschukmischungen richtet. Üblich sind beispielsweise Mengen an Kautschukhilfsmitteln im Bereich von 2 bis 70 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile Kautschuk.

[0028] Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen können z. B. hergestellt werden durch Abmischung der Kautschuke mit den erfindungsgemäß hergestellten Polythiocarbonsäuren, Füllstoffen, Kautschukhilfsmitteln und Vernetzern in geeigneten Mischapparaturen, wie Knetern, Walzen oder Extrudern.

Beispiel

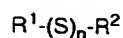
Herstellung von $\text{HOOC-CH}_2\text{CH}_2\text{-S}_n\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-COOH}$

[0029] Ein Gemisch aus 53 g (0,5 mol) 3-Mercaptopropionsäure, 24 g (0,75 mol) Schwefel sowie 0,3 g Oleylamin wurde auf 130°C erhitzt, wobei Schwefelwasserstoff-Entwicklung einsetzte. Es wurde 2,5 Stunden bei 130°C nachgerührt und anschließend 5 Minuten Vakuum angelegt, um restlichen Schwefelwasserstoff zu entfernen. Nach dem Abkühlen wurden 69,1 g Polythiodipropionsäure als hellgelbe Kristalle erhalten. Schmelzbereich: 95 bis 130°C. Das HPLC-Chromatogramm zeigt, dass es sich um ein Gemisch homologer Polysulfide handelt mit $n = 3-11$. (Mittelwert: 4).

Elementaranalyse:	C	H	S
Berechnet für -S ₄ -	26,3	3,7	46,7 %
Gefunden	26,3	3,6	47,5 %

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polythiopolycarbonsäure der Formel



(I),

worin

R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und für einen linearen oder verzweigten C_1 - C_{36} -Alkylrest, oder einen C_5 - C_{18} -Cycloalkylrest stehen, wobei der Alkylrest und der Cycloalkylrest mit 1 bis 4 Carboxyl- oder Carboxylatgruppen substituiert sind und wobei im Falle einer Carboxylatgruppe als Kation eine Ammoniumgruppe, eine C_1 - C_{18} -Mono-, Di- oder Trialkylammoniumgruppe, eine C_6 - C_{18} -Mono-, Di- oder Triarylammoniumgruppe, eine C_7 - C_{21} -Mono-, Di- oder Trialkylarylammoniumgruppe oder ein 1- bis 4-wertiges Metallion vorliegt, und

n für eine ganze Zahl von 2 bis 14 steht,

dadurch gekennzeichnet, dass man Mercaptoalkylcarbonsäuren der Formeln



(IIa),



(IIb),

worin

R^1 und R^2 die obige Bedeutung besitzen,

oder Mischungen entsprechender Mercaptoalkylcarbonsäuren mit Schwefel im Molverhältnis von 1 zu 0,25 bis 5 bei Temperaturen von 70 bis 220°C, gegebenenfalls in Gegenwart von Katalysatoren und gegebenenfalls in Anwesenheit eines inerten Lösungsmittels umgesetzt.

2. Verwendung der gemäß dem Verfahren nach Anspruch 1 hergestellten Polythiopolicarbonsäuren zur Herstellung von Kautschukmischungen und Kautschukvulkanisaten.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 00 11 7381

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IntCl.7)
X	EP 0 025 944 A (RHEIN CHEMIE RHEINAU GMBH) 1. April 1981 (1981-04-01) * Seite 3, Zeile 11 - Seite 4, Zeile 17 * * Seite 5, Zeile 21 - Seite 6, Zeile 24 * * Beispiel 1 * * Ansprüche *	1,2	C07C319/24 C08G75/04
X	EP 0 931 789 A (ATOCHEM ELF SA) 28. Juli 1999 (1999-07-28) * Seite 2, Zeile 30 - Seite 3, Zeile 14 * * Seite 3, Zeile 57 - Seite 4, Zeile 9 * * Seite 4, Zeile 13 - Zeile 14 * * Anspruch 1 *	1,2	
X	GB 1 162 334 A (MONSANTO COMPANY) 27. August 1969 (1969-08-27) * Seite 1, Spalte 1, Zeile 19 - Spalte 2, Zeile 40 * * Seite 3, Spalte 1, Zeile 30 - Spalte 2, Zeile 65 * * Beispiel 1 * * Ansprüche 1-3 *	1,2	
X	US 5 767 229 A (ARRETZ EMMANUEL ET AL) 16. Juni 1998 (1998-06-16) * Spalte 3, Zeile 10 - Zeile 40 * * Spalte 5, Zeile 1 - Zeile 10 * * Anspruch 1 *	1,2	
X	US 2 237 625 A (JON F OLIN) 8. April 1941 (1941-04-08) * Seite 1, Spalte 1, Zeile 40 - Zeile 45 * * Seite 1, Spalte 2, Zeile 1 - Zeile 40 * * Ansprüche *	1,2	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 17. Oktober 2000	Prüfer O'Sullivan, P
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichttechnische Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 00 11 7381

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	EP 0 506 347 A (ETHYL CORP) 30. September 1992 (1992-09-30) * Seite 2, Zeile 38 - Seite 3, Zeile 4 * * Seite 3, Zeile 14 - Zeile 22 * * Beispiel 1 * * Ansprüche 1-3 *	1,2	
X	US 5 530 163 A (SHAW JAMES E) 25. Juni 1996 (1996-06-25) * Spalte 2, Zeile 2 - Zeile 6 * * Spalte 2, Zeile 18 - Zeile 30 * * Spalte 2, Zeile 50 - Spalte 3, Zeile 14 * * Spalte 4, Zeile 10 - Zeile 18 * * Ansprüche 1-10 *	1,2	
X	US 3 308 166 A (MICHEL BIENSAN AND PIERRE BAPSERÈS) 7. März 1967 (1967-03-07) * Spalte 1, Zeile 15 - Zeile 27 * * Spalte 1, Zeile 40 - Zeile 65 * * Ansprüche 1-3 *	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 17. Oktober 2000	Prüfer O'Sullivan, P
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		<p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist O : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>	
<p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichttechnische Offenbarung P : Zwischenliteratur</p>			

EPO FORM 1503 03/82 (P04CC3)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 11 7381

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 17-10-2000.
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

17-10-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0025944 A	01-04-1981	DE 2938156 A	09-04-1981
EP 0931789 A	28-07-1999	FR 2773799 A	23-07-1999
		AU 1317899 A	08-06-2000
		BR 9900108 A	25-07-2000
		CN 1232024 A	20-10-1999
		CZ 9900192 A	11-08-1999
		HU 9900155 A	28-09-1999
		JP 11255738 A	21-09-1999
		PL 330969 A	02-08-1999
		US 6020529 A	01-02-2000
GB 1162334 A	27-08-1969	DE 1668462 A	13-05-1971
		FR 1553249 A	10-01-1969
		SE 347741 B	14-08-1972
US 5767229 A	16-06-1998	FR 2742145 A	13-06-1997
		AT 191471 T	15-04-2000
		AU 702544 B	25-02-1999
		AU 1035697 A	03-07-1997
		BR 9611879 A	28-12-1999
		CA 2235713 A	19-06-1997
		DE 69607648 D	11-05-2000
		DE 69607648 T	05-10-2000
		EP 0869940 A	14-10-1998
		ES 2146423 T	01-08-2000
		WO 9721673 A	19-06-1997
		PT 869940 T	31-07-2000
US 2237625 A	08-04-1941	KEINE	
EP 0506347 A	30-09-1992	US 5146000 A	08-09-1992
		AU 655804 B	12-01-1995
		AU 1313292 A	01-10-1992
		CA 2062327 A	26-09-1992
		DE 69225429 D	18-06-1998
		DE 69225429 T	03-09-1998
		JP 5125040 A	21-05-1993
US 5530163 A	25-06-1996	BE 1010101 A	02-12-1997
		FR 2729663 A	26-07-1996
		JP 8231496 A	10-09-1996
US 3308166 A	07-03-1967	BE 648125 A	
		CH 428714 A	
		DE 1250430 B	

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 11 7381

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 1.1.2010. Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

17-10-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3308166 A		FR 1381265 A	17-03-1965
		GB 1060449 A	
		LU 46103 A	19-11-1964
		NL 6405558 A	23-11-1964

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82